

EPOXY RESIN COMPOSITION

Publication number: JP59129221

Publication date: 1984-07-25

Inventor: MIYOSHI KATSUNORI; OODE TSUTOMU

Applicant: DAINIHON SHIKIZAI KOGYO KK

Classification:

- International: C08G59/00; C08G59/14; C08G59/30; C08G59/40;
C08G59/50; C08G59/56; C09J163/00; C08G59/00;
C09J163/00; (IPC1-7): C08G59/14; C08G59/30;
C08G59/50; C09J3/16

- European:

Application number: JP19830005421 19830117

Priority number(s): JP19830005421 19830117

Report a data error here

Abstract of JP59129221

PURPOSE: An epoxy resin composition excellent in storage stability, curability, and adhesiveness and capable of retaining excellent flexibility for a prolonged period of time, containing a sulfide-modified epoxy resin, an amine-base latent curing agent, and a urea compound. **CONSTITUTION:** An epoxy resin composition containing a sulfide-modified epoxy resin prepared by a reaction between a thiol group-terminated long-chain aliphatic polysulfide compound and an epoxy resin, an amine-base latent curing agent, and an urea compound of formula I (wherein R1, R2, and R3 are each H, a 1-4C alkyl, or an aromatic hydrocarbon residue, and at least two of R1, R2, and R3 are alkyl groups) or of formula II (wherein X is a bivalent hydrocarbon residue, R4, R5, R6, and R7 are each H or a 1-4C alkyl). The amount of the amine-base latent curing agent used is in the range of 0.3-1.5 equivalent (in terms of active hydrogen), based on the total epoxy groups. The amount of the urea compound used is in the range of an amount 0.1-1.5 times the weight of the amine-base latent curing agent.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

⑨ 日本国特許庁 (JP) ⑩ 特許出願公開
⑪ 公開特許公報 (A) 昭59-129221

⑤ Int. Cl. ³	識別記号	庁内整理番号
C 08 G	59/14	6958-4 J
	59/30	6958-4 J
	59/50	6958-4 J
// C 09 J	3/16	7102-4 J

④公開 昭和59年(1984)7月25日
発明の数 1
審査請求 未請求

(全 6 頁)

⑤エポキシ樹脂組成物

⑦發明者 大出努
茨城県猿島郡三和町大字大和田
字瀬崎1778番地大日本色材工業
株式会社三和工場内
⑧出願人 大日本色材工業株式会社
東京都千代田区神田神保町三丁
目7番地1
⑨代理人 弁理士 長谷川一 外1名

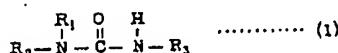
明細家

（一） 明の名称

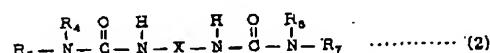
エボキシ樹脂組成物

2 特許請求の範囲

(1) 分子末端にチオール基を有する長鎖脂肪族
ポリサルファトイド化合物とエポキシ樹脂とを
反応させて得られるサルファトイド変性エポキ
シ樹脂、アミン系潜在性硬化剤および一般式
(1)



(式中、 R_1 、 R_2 、 R_3 は水素原子、炭素数1~4個のアルキル基または、置換または非置換の芳香族炭化水素残基のいずれかを表わすが、 R_1 、 R_2 、 R_3 のうち少なくとも2個はアルキル基である)または一般式(2)



(式中、Xは置換または非置換の芳香環を含)

む 2 個の炭化水素残基を表わし、 R_4 、 R_5 、 R_6 、
 R_7 は水素原子または炭素数 1 ～ 4 個のアルキ
 ル基である。) で表わされる尿素化合物を含
 有することを特徴とする一液性のエポキシ樹
 脂組成物。

3 発明の詳細な説明

本発明は一液性のエポキシ樹脂組成物に関し、
さらに詳しくは貯蔵安定性、硬化性および同種
または異種の材料間の接着性が良好で、長期間
にわたって優れた可塑性を保持するエポキシ樹
脂組成物に関するものである。

エポキシ樹脂を接着剤として使用する場合、剪断強度が高く、金属に対する接着力が大であるという特徴を有する反面、剥離強度が低いという欠点があるため、航空機、燃材等の分野における主として金属材料間の接着シーリングに用いられる革新的接着剤用途には適さない。剥離強度を改善する目的で、種々の可塑性付与剤、可塑剤の添加、可塑性を有するプラスチックないしゴム類の混入、水酸基、カルボン酸基、

イソシアネート基のような反応性に富む官能基を有するプレポリマー類とエポキシ樹脂を反応させて得られる変性エポキシ樹脂を単独または未変性のエポキシに混合して使用する方法等が提唱されている。これらの中では、十分な可撓性が得られない、あるいは経時変化によつて可撓性が徐々に失われてくるなどの問題があつた。

さらに、分子末端にチオール基を有するポリサルファイト化合物をエポキシ樹脂と反応させて得られるポリサルファイト変性エポキシ樹脂を単独または未変性のエポキシ樹脂に混合して使用する場合には、十分な可撓性が得られ、また長期間可撓性の変化も少なく有効であることが知られている。

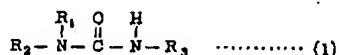
ポリサルファイト変性エポキシ樹脂あるいはこれと未変性エポキシ樹脂との混合物はいわゆる潜在性硬化剤を配合した一液性接着剤組成物として使用されれば作業性の点で非常に好ましいことである。一般性組成物は長期間の貯蔵が

可能であり、必要に応じて接着力として使用されるが、接着に際し非常に高い硬化温度および長い硬化時間を必要とする欠点がある。この欠点を解消するためには硬化促進剤が使用されるが、硬化剤と促進剤の組合せかたしだいでは組成物の貯蔵安定性が著しく低下するという問題がある。しかも、使用する硬化剤と促進剤の種類によつては、ポリサルファイト変性エポキシ樹脂が有する優れた特徴を十分に發揮できない場合が多分にある。それゆえ、貯蔵安定性に悪影響を与える、ポリサルファイト変性エポキシ樹脂が有する特徴を活かすような硬化剤と促進剤の組合せを見い出すことは極めて難しく、かつ重要なことである。

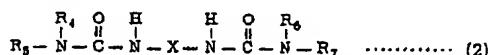
本発明者らはこの点に鑑みて鋭意研究した結果、ポリサルファイト変性エポキシ樹脂に硬化剤としてアミン系潜在性硬化剤を、硬化促進剤として特定の尿素化合物を配合した組成物が硬化性はもちろん、貯蔵安定性も良好で、かつ接着剤として優れた特性、特に剝離特性を有する

ことを見出し本発明に至つたものである。

すなわち、本発明の目的とするところは、分子末端にチオール基を有する長鎖脂肪族ポリサルファイト化合物とエポキシ樹脂とを反応させて得られるサルファイト変性エポキシ樹脂、アミン系潜在性硬化剤および一般式(1)



(式中、R₁、R₂、R₃は水素原子、炭素数1～4個のアルキル基または、置換または非置換の芳香族炭化水素残基のいずれかを表わすが、R₁、R₂、R₃のうち少くとも2個はアルキル基である)または一般式(2)



(式中、Xは置換または非置換の芳香環を含む2価の炭化水素残基を表わし、R₄、R₅、R₆、R₇は水素原子または炭素数1～4個のアルキル基である)で表わされる尿素化合物を含有することを特徴とする一液性のエポキシ樹脂組成物で

ある。

本発明に用いられる、必須成分の一つであるポリサルファイト変性エポキシ樹脂の原料である分子末端にチオール基を有するポリサルファイト化合物としては、

- (1) ホルムアルデヒドジクロルメチラール、ホルムアルデヒドジクロルジエチルアセタール、ホルムアルデヒドジクロルメチラール、アセトアルデヒドジクロルメチラール、アセトアルデヒドジクロルジエチルアセタールのような二塩素化アセタール類と四硫化ナトリウムのような多硫化ナトリウム化合物の反応によつて得られるポリサルファイト化合物
- (2) 1,2-ジクロルエタン、1,2-ジクロルブロバン、1,3-ジクロルブロバンのような二塩素化パラフィン類と四硫化ナトリウムのような多硫化ナトリウム化合物の反応によつて得られるポリサルファイト化合物
- (3) 1,1'-ジクロルジメチルエーテル、2,2'-

ジクロルジエチルエーテル、ノークロルメチル-2-クロルエチルエーテルのような二塩素化エーテル類と四塩化ナトリウムのような多塩化ナトリウム化合物の反応によつて得られるポリサルファイト化合物

(4) ブタジエン、イソブレンのようなジオレフイン類とエチレンジチオグリコール、プロピレンジチオグリコールのようなジメルカブタン化合物の反応によつて得られるポリサルファイト化合物

(5) ジメルカブタン化合物の酸化によつて得られるポリサルファイト化合物

(6) このようにして得られるポリサルファイト化合物の混合物あるいは共反応によつて得られるポリサルファイト化合物

などであつて、分子末端にチオール基を有し、分子量が300～20,000好ましくは400～10,000の範囲のものが挙げられる。

ポリサルファイト変性エポキシ樹脂のもう一方の原料であるエポキシ樹脂は一分子あたり2

個以上のエポキシ基を有するポリエポキシドであり、例えば、ビスフェノールAやビスフェノールFなどのビスフェノール類とエピクロルヒドリンから得られるエポキシ樹脂、水添ビスフェノールAなどの水添ビスフェノール類とエピクロルヒドリンから得られるエポキシ樹脂などが好ましい例として挙げられる。その他の有用なポリエポキシドとしては、(1)ノボラック樹脂やそれと類似のポリフェノール類のポリグリシルエーテル、(2)エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、グリセリンなどの多価アルコールのポリグリシルエーテル、(3)フタル酸や水添フタル酸のようなジカルボン酸のグリシルエステル、(4)グリシルアクリレート、グリシルトリアクリレートのようエポキシ基を有するアクリル酸の共重合体、(5)ポリブタジエン等ジオレフィン重合体のエポキシ化物などが挙げられる。

本発明組成物の他の必須成分であるアミン系潜在性硬化剤としては種々のものが知られてお

り、そのいずれもが使用できる。具体的には、例えばノーシアノグアニジン(ジシアノジアミド)、1,3-ジフェニルグアニジン、ロートルイルグアニド、グアニルウレア、ベンゾイルジアンジアミド、フェニルビグアニド、キシリルビグアニドのようなグアニジン系化合物、シユウ酸ジヒドラジド、コハク酸ジヒドラジド、アジビン酸ジヒドラジド、セバテン酸ジヒドラジド、アセライン酸ジヒドラジド、フタル酸ジヒドラジド、ダイマー酸ジヒドラジド等の多価カルボン酸ポリヒドラジド系化合物が挙げられる。

アミン系潜在性硬化剤の使用量は、本発明組成物中に含まれる全エポキシ基に対し、活性基当量として0.3～1.5當量好ましくは0.5～1.0當量の範囲である。

本発明組成物のもう一つの必須成分である前記一般式(1)または(2)で表わされる尿素化合物としては、具体的には例えば、2-フエニル-1,1-ジメチル尿素、2-(4-クロロフェニル)-1,1-ジメチル尿素、ジメチル尿素、トリメチル尿素などの一般式(1)に該当する尿素化合物、1,1-(4-メチル-2-フエニレン)-ビス(3,3-ジメチル尿素)、1,1-(メチレンジ-2-フエニレン)-ビス(3,3-ジメチル尿素)などの一般式(2)に該当する尿素化合物が挙げられる。

硬化促進剤としての尿素化合物の使用量はアミン系潜在性硬化剤に対し0.1～1.0重量倍、好ましくは0.2～1.0重量倍の範囲である。

本発明組成物は前記3つの必須成分を主要成分としているが、本発明組成物はこれら3成分以外に、ポリサルファイト変性していないエポキシ樹脂、ウレタン変性やシリコン変性など他の手段によつて変性したエポキシ樹脂、反応性稀釈剤および非反応性稀釈剤の名称で知られる種々の有機化合物、シリカ、アルミナ、タルク、炭酸カルシウムアスペスト、酸化チタン、カーボンブラック、ガラスピース、ガラス短繊維、金

金属等の充填剤または接着剤、導電性カーボンブラック、炭素繊維、金粉、銀粉、ニッケル粉、ステンレス繊維などの導電性充填剤、四三酸化鉛、ポリリン酸アルミなどの防錆顔料、熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂あるいは着色用染顔料、溶剤などを含有してもよい。

本発明組成物はポリサルファイド変性エポキシ樹脂、アミン系潜在性硬化剤、前記一般式(1)または(2)で表わされる尿素化合物および必要に応じてポリサルファイド変性していないエポキシ樹脂、稀釀剤、接着剤、充填剤、顔料等を常法に従つて混合、混練し均一に分散させることにより製造される。

かかる本発明組成物は硬化性が優れているだけでなく貯蔵安定性も良好であるという特徴を有する。さらに、接着剤として使用した場合には、他のエポキシ樹脂系接着剤にみられない高い剥離強度を半永久的に示すのみならず、剪断強度、耐熱強度、油面接着性、耐水性、耐薬品性の点において優れた性質を示す。それゆえ、

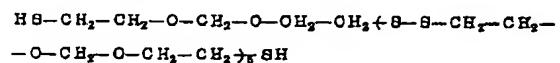
構造材としての強度を要求される分野における金属材料間の接着シーリング剤としてきわめて好適な材料である。

以下に実施例を挙げて本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はその要旨を超えない限り、以下の実施例に限定されるものではない。なお、実施例中の「部」および「量」は特に断らない限りは重量基準によるものである。

[サルファイド変性エポキシ樹脂の製造]

例 1

ビスフェノールAのジグリシジルエーテル型エポキシ樹脂(エポキシ当量185、粘度13,500 cps/25°C、大日本色材工業製ブリエポーP E-10)75部、ホルムアルデヒド-β-ジクロルジエチルアセタールと四硫酸ナトリウムから常法に従つて合成したチオール基末端ポリサルファイド



(平均分子量1000、粘度1,100 cps/

25°C、日日含有率6.5%)25部および触媒として2,4,6-トリ-(ジメチルアミノメチル)-フェノール0.05部を窒素置換したフラスコ中にて混合し、90°Cまで昇温し3時間反応させたところ、粘度1,200 cps/25°Cの黄褐色粘稠な生成物を得た。

例 2

例1で使用したビスフェノールAのジグリシジルエーテル型エポキシ樹脂(大日本色材工業製ブリエポーP E-10)50部、ブチルグリシジルエーテル5部、ポリプロピレングリコールのジグリシジルエーテル型エポキシ樹脂(エポキシ当量320、粘度80 cps/25°C、ダウケミカル製D.E.R.-732)5部、チオール基末端ポリサルファイド(平均分子量1000、粘度1,200 cps/25°C、東レチオコール製チオコールLP-3)40部および2,4,6-トリ-(ジメチルアミノメチル)-フェノール0.05部を窒素置換したフラスコ中にて混合し、90°Cで3時間反応させて、粘度15,000 cps/25°Cの黄褐色粘稠な生成物を得た。

させて、粘度13,500 cps/25°Cの黄色粘稠な生成物を得た。

例 3

例1で使用したビスフェノールAのジグリシジルエーテル型エポキシ樹脂(大日本色材工業製ブリエポーP E-10)45部、例2で使用したポリプロピレングリコールのジグリシジルエーテル型エポキシ樹脂(ダウ・ケミカル製D.E.R.-732)、フェニルグリシジルエーテル10部、例2で使用したチオール基末端ポリサルファイド(東レチオコール製チオコールLP-3)40部および2,4,6-トリ-(ジメチルアミノメチル)-フェノール0.05部を窒素置換したフラスコ中にて混合し、90°Cで3時間反応させて、粘度15,000 cps/25°Cの黄褐色粘稠な生成物を得た。

[実施例および比較例]

前記例1～3で得られたサルファイド変性エポキシ樹脂および表-1に示す種類および

量の硬化剤、硬化促進剤、稀釀剤、充填剤を配合し、三本ロール等の混練機により均一に分散させることによりエポキシ樹脂組成物実施例A～Eおよび比較例G～Kを製造した。

このエポキシ樹脂組成物A～Eを用いて接着試験および貯蔵安定性試験を行なつた。接着に際しエポキシ樹脂組成物を120℃で40分間加熱することにより硬化させた。

試験方法は下記の通りである。

(1) シングルラップ引張剪断強度

JIS-K6850に従つて測定した。被着体としてはJIS-G3141に規定されている冷間圧延鋼板SPCC-BBを使用した。

試験雰囲気 23±1℃ 65±5%RH

測定条件 引張荷重速度 5mm/min

(2) T型剥離強度

JIS-K6854に従つて測定した。被着体としてはJIS-G3141に規定されているSPCC-BBを使用した。

試験雰囲気 23±1℃ 65±5%RH

測定条件

引張荷重速度 50mm/min

(3) 油面接着性

JIS-K6830に従つて評価した。防錆油としては日本石油製P-1400を使用した。

試験雰囲気 23±1℃ 65±5%RH

(4) 耐熱劣化(可挠性経時変化の促進試験)

JIS-G3141に規定されているSPCC-BB鋼板にエポキシ樹脂組成物を200μの厚さで塗布し120℃で40分間硬化した後、更に200℃で1時間熱処理を行い、熱処理前後の折り曲げ密着性試験をJIS-K5400に従つて行つた。左お折り曲げ部にナイフで切れ目を入れた上で試験した。

試験雰囲気 23±1℃ 65±5%RH

(5) 貯蔵安定性

エポキシ樹脂組成物を50℃で1週間貯蔵した後外観変化と類(1)項の試験を行つた。

表-1

		実施例						比較例				
		A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K
エポキシ樹脂	例1の変性エポキシ	58	38					58				
	例2の "			50	.							
	例3の "				40	55	35				.	
	未変性エポキシ(2)		20					58	50	40		
	ウレタン変性エポキシ(3)						20					55
稀釀剤	稀釀剤(c)	18	18	15	14			18	18	15	14	
	" (d)	5	5	9	20			5	5	9	20	
	" (e)				10						10	
硬化剤	ジシアソジアミド	5	5	5	5	3	3	5	5	5	5	3
促進剤	3+4クロロフェニルナフタジメチル尿素	2	2	2	2	3	3	2	2	2	2	3
充填剤	導電性カーボンブラック(2)	5	5	5	4			5	5	5	4	
	防錆顔料(3)	7	7	7	3			7	7	7	3	
	アルミニウム粉末					37	37					37
	アスベスト微粉末					2	2					2

表一ノの中で

未変性エポキシ(a)は大日本色材工業製
ブリエボーピーPB-10(エポキシ当量185、
粘度3,500cps/25°C)

ウレタン変性エポキシ(b)は三榮化成工
業製エポサーム80-500R(エポキシ当
量245、粘度34,500cps/25°C)

稀釈剤(c)はダウケミカル製DEB-732

稀釈剤(d)は油化シエルエポキシ製エビ
コート871

稀釈剤(e)はフェニルグリシジルエーテ
ル

導電性カーボンブラック(f)はライオン
油脂製ケツチエンブラックEC

防錆顔料(g)は帝國化工製K-ホワイト
である。

試験結果を表一ノに示す。これらの結果
から、ポリサルファイド変性エポキシ樹脂
を使用した実施例組成物に比べると、未変
性エポキシを使用した比較例組成物では割

離強度、油面密着性、可撓性、貯蔵安定性
が劣り、またウレタン変性エポキシを使用
した比較例組成物においても可撓性が十分
ではなく、経時変化により可撓性の低下が
起ると予想されることがわかる。

また尿素化合物を使用しない比較例組成
物においては硬化性が全く不良であること
がわかる。

表一ノ

		実 施 例						比 较 例				
		A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K
接着力 試験	引張剪断強度 kg/cm ²	122	131	102	107	120	150	硬化せずテ ストピース 作成不可能	146	125	120	247
	T型剥離強度 kg/25mm	16	15	17	18	20	17	"	2	3	4	15
油面密着性	○	○	○	○	○	○	×△	×△	×△	△	△~○	
耐熱劣化	熱処理前	剥離なし	剥離なし	剥離なし	剥離なし	剥離なし	剥離なし	硬化せずテ ストピース 作成不可能	ナイフ目に そつて部分 剥離	ナイフ目に そつて部分 剥離	ナイフ目に そつて部分 剥離	剥離なし
	熱処理後	"	"	"	"	"	"	-	剥離	剥離	剥離	部分剥離
貯蔵安定性	外観変化	なし	なし	なし	なし	なし	なし	流動性 やや低下	流動性 やや低下	流動性 やや低下	なし	
	引張剪断強度 kg/cm ²	128	130	96	101	123	142	硬化せずテ ストピース 作成不可能	159	136	128	206